Ueber die

chemische Zusammensetzung des Lipoms.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der medizinischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen medizinischen Fakultät der Universität Erlangen

am 7. März 1892

von

Georg Schwalbach
aus Schönweide (Prov. Brandenburg).

Erlangen 1892.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Gedruckt mit Genehmigung der medizinischen Fakultät.
Referent: Prof. Dr. J. Rosenthal.

Dem

Andenken meiner Eltern

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0147

Vorliegende Arbeit wurde im Semmersemester 1891 im physiologischen Institut der Universität Erlangen ausgeführt. Für die überaus liebenswürdige Unterstützung und Förderung, die mir Seitens der Herren Prof. Dr. J. Rosenthal und Dr. O. Schulz, Assistenten am physiologischen Institut, zu Teil geworden, sei es mir gestattet, auch hier meinen herzlichen und aufrichtigen Dank auszusprechen.

Am 4. Mai 1891 wurde in der Erlanger Frauenklinik eine Frau von einem Lipom befreit, das angesichts seiner ausserordentlichen Grösse und Schwere — es wog 56 Pfund — sowie deswegen, weil es in diagnostischer Beziehung viel Interessantes bot, einer eingehenderen Bearbeitung vom klinischen Standpunkt aus wert erschien. W. Mejer übernahm diese Aufgabe und machte die Geschwulst zum Gegenstand seiner Dissertation [1]), auf welche ich bezüglich aller klinischen Details des eigenartigen Falles hier verweisen möchte. Gleichzeitig aber gab die Operation des Lipoms, indem sie eine Fülle ganz homogenen Materials zu Tage förderte, Gelegenheit zur chemischen Untersuchung des Fettgewebes. In der nachfolgenden Arbeit, die auf Anregung von Herrn Professor Dr. J. Rosenthal und Herrn Dr. O. Schulz, Assistenten am physiologischen Institute zu Erlangen, unternommen wurde, habe ich die Aufgabe, die chemische Zusammensetzung des Tumors zu ermitteln, zu lösen versucht.

Auf Literaturangaben, welche über derartige Geschwülste in der angegebenen Richtung Mitteilungen brächten, bin ich nur bezüglich eines Punktes imstande zu verweisen und werde darauf weiter unten zurückkommen.

Den Hauptteil der folgenden Untersuchungen machten die Analysen der Fette aus. Man möge mir daher gestatten, mit wenigen Worten an die Entwicklung unserer Kenntnis von der Natur der Fette zu erinnern. Wie neu dieselbe noch ist, geht daraus hervor, dass man erst im Jahre 1779 hinsichtlich der Konstitution der Fette aufgeklärt wurde. Scheele entdeckte in diesem Jahre bei der Bereitung von Bleipflaster das Glyzerin oder,

---

1) W. Mejer, Über einen Fall von retroperitonealem Lipom. Inaug.-Diss. Erlangen 91.

wie er es nannte, *principium dulce oleorum*. Unter den späteren Forschern, welche dieses Gebiet der Chemie erfolgreich bearbeiteten, nimmt Chevreul den vornehmsten Platz ein. Seine Arbeiten sind die Grundlage aller folgenden Untersuchungen geworden. In den *Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale* (1810—1823) hat er die Ergebnisse seiner Forschung niedergelegt. Nach ihm sind wir besonders durch Berthelot und Heintz über das Wesen der Fette des genaueren belehrt worden; ersterer beschäftigte sich viel mit der „Synthese der Fette aus den fetten Säuren und dem Glyzerin“ [1]); letzterer hat durch die Verbesserung der Untersuchungsmethoden [2]) der Chemie grosse Dienste geleistet. Gottlieb [3]), v. Oudemann [4]) und von der Recke [5]) sind ferner vor anderen [6]) als hervorragend auf diesem Gebiete zu nennen.

Die Untersuchungen von Chevreul und seinen ersten Nachfolgern geben uns fast nur qualitative Analysen über die Fette; über Menschenfett im besonderen wird sehr wenig berichtet. Erst in der allerneuesten Zeit hat man auch hierüber mehr gearbeitet. So erwähnt Lebedeff in seinen Untersuchungen über die Ernährung mit Fett [7]) auch die Analyse eines Lipoms. Seine Angaben sind folgende:

„Gesamtgewicht 415 gr, trockner Rest und Wasser 45 gr. Das Lipomfett ist fast farblos, bei der gewöhnlichen Temperatur halbflüssig. Die Zusammensetzung der Fettsäuren war:

1) 66,7 %	Oleïnsäure	1) 28,7 %	Palmitin- und
2) 67,2 %		2) 27,8 %	Stearinsäure.“

Wenn ich die Angaben Lebedeffs fast vollständig citire, so liegt dies daran, dass es die einzige Untersuchung über Lipomfett

---

1) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 88 u. 92.

2) Journal für prakt. Chemie, Bd. 66.

3) Annal. der Chemie u. Pharmacie, Bd. 57.

4) Zeitschrift für Chemie, Bd. 3.

5) Zeitschrift für Fresenius, Beiträge zur Kenntnis der Verseifung der Fette, Bd. 19 p. 291.

6) z. B. Hoffmann, Beitr. zur Anat. u. Physiol. Festgabe für Ludwig 1875.
E. Schulze u. A. Reinecke, Landwirtschaftl. Versuchsstationen 9.

7) Zeitschrift für physiolog. Chemie, Bd. 6, 139–154.

ist, die ich habe auffinden können; ferner gestatten diese Daten einen Vergleich mit den von uns erhaltenen Ergebnissen.

Bevor ich zum experimentellen Teil der Arbeit übergehe, seien zur Erleichterung des Verständnisses und der Beurteilung meiner analytischen Befunde einige kurze Angaben über die Beschaffenheit des Lipoms vorausgeschickt.

Der Bau des Tumors war der einer gewöhnlichen Fettgeschwulst; er zeigte nur insofern eine Besonderheit, als das reine Fettgewebe in dem Maasse überwog, dass von bindegewebigen Bestandteilen und Gefässen makroskopisch wenig mehr zu erkennen war. Auf dem Durchschnitt erschien er glatt; seine Farbe war graugelb bis wachsgelb; beim Betasten hinterliess er das Gefühl von Elastizität und Fluktuation. Die mikroskopische Untersuchung entsprach dem makroskopischen Befunde. Man bemerkte grosse ovale bis runde Fettzellen, zwischen denen die spärliche Intercellularsubstanz als lockeres Bindegewebe — bei Aneinanderlagerung dreier Zellen als sternförmige Zellen — hervortraten. Die Geschwulst war also ein lipoma molle.

Der ganze Tumor wurde zur Konservirung in etwa 40 % Alkohol aufbewahrt. Vierzehn Tage nach der Operation erhielt ich durch die Güte des Herrn Prof. Dr. v. Zencker ein 1000 gr schweres Stück zur Verarbeitung. Für die Überlassung des Materials sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. v. Zencker meinen verbindlichsten Dank hier auszusprechen. Ich liess das Stück, das ziemlich aus der Mitte der Geschwulstmasse herausgeschnitten war, bis zur Inangriffnahme der zweiten Probe, d. i. bis zum 27. Mai, in 40 % Alkohol liegen. Von diesem Tage an bis zur völligen Fertigstellung aller Proben d. i. bis zur Beendigung des I. Teils der analytischen Aufarbeitung wurde die Masse ohne Zusatz eines Konservirungsmittels in einem bedeckten Becherglase im Keller aufbewahrt. Ich erwähne diesen Umstand deshalb, weil er dadurch, dass eine, wenn auch geringe Verdunstung von Wasser an der Oberfläche der Fettmasse stattfinden konnte, das Ergebnis des I. Teiles der Untersuchung beeinflusst zu haben scheint. Inanbetracht der voraufgehenden Aufbewahrung in verdünntem Alkohol, dessen Einwirkung zuerst das ganze Lipom und dann — für kurze Zeit — das verarbeitete Stück ausgesetzt gewesen war, wird man vielleicht einwerfen, dass der Alkohol gewisse Substanzen aus dem Fettgewebe extrahirt habe und dass dadurch

die analytischen Resultate modifizirt worden seien. Als solche Substanzen könnten hier nur die freien Fettsäuren in Frage kommen. Aber die Palmitin-, Stearin- und Ölsäure sind in so stark gewässertem Alkohol sehr wenig löslich, und ferner ist es wohl auszuschliessen, dass diese Konservirungsflüssigkeit, von welcher die Fettmasse nur schwer benetzt wurde, weiter als bis in die oberflächlichen Schichten der kompakten Geschwulststücke eingedrungen sei.

Experimenteller Teil.

I [1]).

Zusammensetzung des Lipoms, sein Gehalt an Wasser, Fett und Bindegewebe.

Das etwa 1 kgr schwere Stück präparirte ich von Anhängen und aufgelagertem Bindegewebe frei, so dass es allseitig eine verhältnismässig glatte gleichmässig gelbe Oberfläche darbot. Von der gesäuberten Fettmasse, die makroskopisch völlig gleichartig erschien, entnahm ich zunächst fünf einzelne Stücke im Gewicht von 68 gr, 68,8 gr, 90,5 gr, 407 gr und 5,895 gr. Der Rest diente zum Teil zur histologischen Untersuchung, zum Teil wurde er später gleichfalls zur Analyse verwendet. Die fünf ersten Proben und, nach Beendigung der ersten analytischen Bestimmungen aus denselben, d. h. nach zwei und einer halben Woche, auch die sechste wurden folgendermaassen verarbeitet:

Ich zerkleinerte das betreffende Stück grob mit der Scheere, brachte es in eine gewogene Porzellanschale und mit dieser in einen Trockenschrank, der allmählich angewärmt und schliesslich eine Stunde lang auf einer Temperatur von 110° bis 115° C. gehalten wurde. Die vier grösseren Proben liess ich im Trocken-

---

1) Allgemein benutzt für I u. III: Benedikt, Analyse der Fette u. Wachsarten.

schrank, die Probe von 5,895 gr wie auch später die von 6,2 gr im Exsiccator erkalten. Aus dem bei der jetzt vorgenommenen Wägung sich ergebenden Gewichtsverluste fand ich den Wassergehalt der betreffenden Probe.

Bei den grösseren Proben wurde der Trockenrückstand dann bis zum Schmelzen des wiedererstarrten Fettes erwärmt und das flüssige ganz klare Fett abgegossen. Der übrigbleibende Teil, das noch fetthaltige geschrumpfte Bindegewebe wurde im Mörser zerrieben und in einem vereinfachten, dem Drechsel'schen nachgebildeten Extraktionsapparate [1]) mit Aether erschöpft. Hierauf wurde auf dem Wasserbade der Aether aus dem Aetherextrakte verjagt und das rückständige Fett mit dem vorher abgegossenen vereinigt, die gesamte Fettmenge noch einmal bei 110—115° C. getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Bei den kleineren Proben von 5,895 gr und 6,2 gr spülte ich den von Wasser befreiten Trockenrückstand aus dem Schälchen direkt mit Aether auf das im Extraktionsapparat befindliche Filter.

Die Extraktion nahm ungefähr eine halbe Stunde bis eine Stunde in Anspruch. Nach Vollendung derselben blieb der Apparat einige Stunden oder über Nacht stehen, dann wurde das entfettete Bindegewebe aus dem Apparate herausgenommen, aus der lufttrocknen Patrone auf ein Uhrglas geschüttet, im Trockenschranke bei 105° getrocknet und gewogen.

Ehe ich die Resultate der Analyse anführe, mag hier noch eine kurze Bemerkung über die Beschaffenheit der gewonnenen Substanzen Platz finden. Das bei 35° flüssig bleibende Fett, das ganz geruchlos war, glich in seiner Farbe dem Olivenöl. Nach

---

1) Der Extraktionsapparat bestand aus einem etwa $^3/_4$ Liter fassenden Rundkolben, einem Sendtner'schen Kugelkühler und einer 2 cm im Durchmesser weiten, sich unten verjüngenden Glasröhre mit angeschmolzenem Seitenrohre. Das doppelt gebogene enge Seitenröhrchen, welches den abfliessenden Aether in den Kolben zurückführt, wie es am Soxhlet'schen Apparate angebracht ist, fehlte. Der Aether floss aus der unteren 1 cm weiten Oeffnung in den Kolben zurück. Um den Aether in dem Extraktionsraume während der Dauer des Versuches aufzustauen, brauchte ich die Abflussöffnung nur lose mit einem passenden Fliesspapierpfropf zu verstopfen. Die Substanz wurde, um keinen Verlust zu erleiden, in einer Patrone von Fliesspapier resp. bei den kleinen Proben in dem Filter selbst in die Röhre gebracht.

dem Erstarren, — die Temperatur des Laboratoriums schwankte zwischen 15° und 20° — hatte es das Aussehen, welches das genannte Oel bei grosser Kälte zeigt.

Das entfettete und getrocknete Bindegewebe bildete nach dem Zerreiben im Mörser ein gelblichbraunes amorphes Pulver, an dem ein ausgesprochen angenehmer Geruch nach frischem süssen Gebäck auffiel.

Die Wägungen ergaben folgende Zusammensetzung der einzelnen Lipomproben:

Datum der Verarbeitung	Nr. der Probe	Gewicht der Probe	Gewicht des Wassers, durch Verlust bestimmt	Gewicht des Fettes	Gewicht des Bindegewebes
		gr	gr	gr	gr
20. V.	I	68	16,0	50,4	1,3
27. V.	II	68,8	15,8	51,2	1,55
1. VI.	III	90,5	18,9	69,6	1,8
2. VI.	IV	407,0	84,0	312,8	9,1
5. VI.	V	5,895	1,034	4,481	0,207
16. VI.	VI	6,200	0,610[1])	5,340	0,125

Aus diesen Zahlen berechnet sich folgende prozentische Zusammensetzuug der untersuchten Stücke:

	%	%	%
I	23,53	74,11	1,91
II	22,96	74,42	2,25
III	20,88	76,96	1,99
IV	20,63	76,86	2,24
V	17,54	76,01	3,51
VI	9,84[1])	86,13	2,02.

Vergleichen wir die für das Wasser und das Fett gefundenen Werte, so sehen wir, dass mit der Länge der Zeit der Wassergehalt stets ab- und der Fettgehalt stets zugenommen hat; ganz besonders tritt dies bei der zuletzt in Arbeit genommenen Probe von 6,2 gr hervor. Hier war allerdings auch ein bedeutend differirendes Resultat zu erwarten; denn das kleine Stück wurde

1) nur bei 90° getrocknet.

neunzehn Tage lang bei mässig beschränktem Luftzutritt in einem lose bedeckten Becherglase aufbewahrt und war so einer grossen Wasserverdunstung unterworfen. Bei dem festzustellenden Mittelwerte müssen wir deshalb von dieser Probe absehen und nur die ersten fünf berücksichtigen. Aus diesen ergibt sich für den Gehalt an Fett 75,67 %.

Um für den Wassergehalt einen Mittelwert zu finden, darf man nur die bei den Proben I—IV gefundenen Zahlen in Betracht ziehen; bei den kleinen, in der V. und VI. Analyse verarbeiteten Stücken waren infolge längern Aufbewahrens und der verhältnismässig stärkeren Wasserverdunstung von der Oberfläche aus schon erhebliche Wasserverluste eingetreten, ehe ihr Wassergehalt bestimmt wurde. Als Mittelwert ergibt sich aus den vier ersten Analysen ein Gehalt von 22 % Wasser. Das frische Lipom ist höchst wahrscheinlich noch etwas wasserreicher gewesen, da, wie man annehmen muss, aus den oberflächlichen Schichten der Fettmasse nach ihrer Entfernung aus dem Körper Flüssigkeit ausgesickert ist.

Die für das getrocknete Bindegewebe erhaltenen Werte mit den für Wasser und Fett gefundenen in Verbindung zu bringen, und daraus in gleicher Weise einen Durchschnittsgehalt an dem ersteren abzuleiten, ist bei der Beschaffenheit des Lipoms ohne Einschränkung nicht statthaft, sofern das zwischen den Läppchen der Fettgeschwulst gelegene Bindegewebe nicht gleichmässig verteilt vorkommt. Aus letzterem Umstande erklärt sich auch der abweichende Prozentsatz von Bindegewebe in Probe V gegenüber den bei I—IV und VI erhaltenen Zahlen. Die grösste analytische Probe Nr. IV, die 407 gr wog, enthielt 2,24 % trocknes Bindegewebe, und man kann wohl annehmen, dass dieser Wert den mittleren Gehalt des Lipoms an Bindegewebe nahezu richtig angibt.

Fasst man das Resultat der sechs Analysen zusammen, so ist die Zusammensetzung des untersuchten Lipoms, in abgerundeten Zahlen angegeben, folgende:

22 % Wasser,
75,75 % Fett,
2,25 % Bindegewebe.

II.

Untersuchung des Bindegewebes des Lipoms.

Eine genauere Untersuchung des Bindegewebes lag nicht im Plane meiner Arbeit; zudem war ich wegen der geringen Menge des Materials nicht imstande, eine Abtrennung aller zur Zeit als Bindegewebsbestandteile unterschiedenen Körper auszuführen. Ich habe mich daher auf einige qualitative Prüfungen der vorliegenden Substanz beschränkt.

Wie bekannt [1]), unterscheidet man im Bindegewebe 1) die leimgebende Substanz oder das Kollagen, welche den wesentlichsten Bestandteil der Bindegewebsfibrillen bildet, 2) die Kittsubstanz zwischen den Fibrillen, durch Kalk- und Barytwasser extrahirbar; das Extrakt enthält Mucin, das durch überschüssige Essigsäure ausgefällt werden kann, 3) Einlagerungen von schwefelfreiem Elastin in bald grösserer bald geringerer Menge und 4) die Zellkörper mit ihren gewöhnlichen, hauptsächlich eiweissartigen Elementen (Serumalbumin und Serumglobulin).

Auf Elastin habe ich das vorliegende Bindegewebe nicht untersucht, ebensowenig auf Mucin. Die eiweissartigen Elemente liessen sich in dem getrockneten, entfetteten und fein gepulverten Material durch folgende Reaktionen nachweisen:

Konzentrirte Salzsäure, in welcher sich beim Erhitzen der grösste Teil des Pulvers löste, erzeugte eine violettblaue Lösung. Salpetersäure nahm beim Kochen gleichfalls den grössten Teil auf und lieferte eine hellgelbe Lösung, welche sich auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge braun- bis rotgelb färbte (Xanthoproteïnsäurereaktion). Die Lösung in heissem Eisessig wurde nach Zusatz von konzentrirter Schwefelsäure intensiv violettrot (Adamkiewicz's Reaktion). Beim Digeriren mit Kalilauge löste sich die Substanz bis auf einen geringen Rest, der in der Lauge aufquoll; die filtrirte klare Lösung gab rotviolette Biuretreaktion.

Dass Kollagen der Hauptbestandteil des getrockneten Bindegewebes sei, liess sich daraus erkennen, dass die Substanz bei etwa halbstündigem Kochen mit verdünnten Mineralsäuren eine Lösung lieferte, in welcher Gerbsäure einen sehr voluminösen,

---

1) Hermann, Lehrbuch der Physiologie pag. 168 (nach Kühne).

allmählich zäh und klebrig werdenden Niederschlag ganz so, wie dies bei Leimlösungen der Fall ist, hervorrief; es war also aus Kollagen Glutin entstanden. Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure bewirkten diese Umwandlungen glatt; beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure traten weitergehende Zersetzungen ein, es entwickelte sich salpetrige Säure, auch wenn die angewendete Salpetersäure vorher gründlich ausgekocht war.

Da die leimgebende Substanz in gewissen Organteilen als Begleiter der für den echten Knorpel charakteristischen Chondroitinverbindungen angetroffen wird, so zwar, dass dieses Verhältnis einen genetischen Zusammenhang beider Arten von Verbindungen anzudeuten scheint, so liegt die Vermutung nahe, dass umgekehrt im Bindegewebe neben vorwiegend kollagenen auch chondrigene Substanzen vorkommen. Es schien mir daher der Versuch angezeigt, ob sich aus dem getrockneten Bindegewebe des Lipoms auf dem kürzlich von Schmiedeberg angegebenen Wege ein Kupferoxyd reduzirendes Spaltungsprodukt werde gewinnen lassen.

Reines Kollagen liefert beim Kochen mit Salzsäure keine zuckerähnliche, Kupferoxyd reduzierende Substanz; aus Chondrigen (Chondrin) entsteht Chondroglykose, oder genauer nach Schmiedeberg[1]), der durch seine neuesten Untersuchungen auf diesem Gebiete Klarheit geschaffen hat, aus dem in Form einer Aetherschwefelsäure auftretenden, einen Hauptbestandteil des Knorpels ausmachenden Chondroitin $C_{18}H_{27}NO_{14}$ entsteht Chondrosin $C_{12}H_{21}NO_{11}$, das rechts dreht und Kupferoxyd sogar stärker reduzirt als Traubenzucker. Dem Verfahren Schmiedeberg's folgend überliess ich 1 gr Bindesubstanz, nachdem sie mit 0,3 % Salzsäure und einer aus der Schleimhaut eines Schweinemagens frisch bereiteten Pepsinlösung versetzt war, bei einer Temperatur von 37° C. ungefähr 36 Stunden lang der Verdauung. Nur ein ganz kleiner Teil blieb ungelöst, ein Beweis für den vorwiegenden Gehalt der Substanzen an Eiweiss und Kollagen; die abfiltrirte klare Lösung lieferte mit Salzsäure + Phosphorwolframsäure starken Niederschlag. Der vom Filter abgespülte Rückstand wurde wiederholt mit Wasser aufgerührt und dies Verfahren so lange fortgesetzt, bis die abgegossene Waschflüssigkeit bei der Biuretprobe keine

1) Schmiedeberg, Archiv für experiment. Pharmakologie u. Pathologie, Februarheft 1891.

Reaktion auf Pepton mehr gab. Die so gereinigte Masse überschichtete ich in einem Kölbchen mit 3 % Salpetersäure und erhitzte sie zwei bis drei Stunden auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten filtrirte ich und prüfte das Filtrat mit Natronlauge und verdünnter Kupfersulfat- sowie mit Fehling'scher Lösung auf reduzirende Substanzen: das Ergebnis war zunächst negativ. Schmiedeberg hat in seiner oben citirten Arbeit hervorgehoben, dass er bei der Spaltung des Chondroitins grade durch Anwendung von Salpetersäure glatt zum Ziele gelangt sei. Man wird sich aber sagen müssen, dass in anderen Fällen die Salpetersäure als spaltendes Agens leicht weitergehende Oxydationen herbeiführen kann. Dies Bedenken veranlasste mich, einen zweiten Versuch mit der Bindegewebssubstanz anzustellen und dieselbe statt mit Salpetersäure mit verdünnter Schwefelsäure zu behandeln.

1 gr Bindegewebe wurde, mit Uebergehung der vorbereitenden Pepsin-Verdauung, in einem Kölbchen mit 30 ccm 6 % Schwefelsäure überschichtet, auf der Flamme bis zum Kochen und dann auf dem Wasserbade noch 3 Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten wurde filtrirt, eine Probe mit Natronlauge neutralisiert und Fehling'sche Lösung hinzugefügt. Beim Erhitzen blieb die Flüssigkeit unverändert: erst als dieselbe erkaltet war, bemerkte man einen den Boden des Reagensgläschens bedeckenden gelben Niederschlag von Kupferhydroxydul.

Der Ausfall dieses Versuches veranlasste mich, die Operation mit einem grösseren Quantum zu wiederholen, diese aber jetzt vor der Behandlung mit Schwefelsäure der Verdauung zu unterwerfen. 5 gr Bindegewebe wurden 36 Stunden bei Körpertemperatur mit Pepsin-Salzsäurelösung digerirt, wobei der grössere Teil der Substanz in Lösung ging. Nach Abtrennung der Flüssigkeit wurde der Rückstand durch mehrfaches Kneten und Durchrühren mit Wasser von Albumosen und Peptonen gänzlich befreit, mit 3 % Schwefelsäure übergossen und auf dem Wasserbade etwa eine Stunde erhitzt. Die erkaltete Flüssigkeit wurde filtrirt und das Filtrat auf seine reduzirende Wirkung geprüft. Beim Erwärmen mit Fehling'scher Lösung trat Reduktion ein; jedoch war dieselbe nicht sehr stark und erst allmählich erfolgte eine deutliche Abscheidung von Kupferoxydul bezw. dessen Hydrat. Immerhin bewies der Versuch in der That das Vorhandensein solcher Substanzen im Bindegewebe des Lipoms, welche unter der Einwirkung

verdünnter Mineralsäuren, Kupferoxyd-reduzirende Spaltungsprodukte liefern. Die Menge dieser Substanzen ist allerdings, nach dem Reduktionsvermögen der Spaltungsprodukte zu schliessen, sehr gering.

Leider war es mir aus Materialmangel nicht möglich, durch weitere und im grösseren Maassstabe ausgeführte Versuche zu prüfen, ob meiner Vermutung, dass dem Bindegewebe Chondroitinverbindungen beigesellt seien, irgendwelche Berechtigung zukomme. Dafür, dass aus vorwiegend kollagenen Gewebselementen reduzirende Substanzen abgespalten werden können, spricht übrigens auch eine Beobachtung Mörners, an welche hier erinnert sei: Mörner isolirte aus dem Cornealgewebe, das, dem Knorpelgewebe wahrscheinlich nahe verwandt, jedenfalls als Hauptbestandteil Kollagen enthält, einen schwefelhaltigen mucoiden Körper, aus welchem beim Kochen mit verdünnten Säuren eine Kupferoxydreduzirende Substanz hervorging.

III[1]).

Analyse des Lipomfettes.

Die aus den verschiedenen Lipomproben gewonnenen Fettmengen waren vereinigt und in einer fest verschlossenen Flasche aufbewahrt worden. Im Laufe der Zeit hatte diese Masse folgendes Aussehen erhalten:

Ein Teil davon war bei Zimmertemperatur flüssig und stellte, nachdem sich das Fett durch Absetzen geklärt hatte, ein klares goldgelb gefärbtes Oel dar; am Boden des Gefässes lag eine fest erscheinende und auch beim Schütteln fest bleibende, mehr weisse Schicht. Erwärmte man das Gefäss langsam bis auf 35°, so schmolz der feste Bodensatz und das Ganze bildete jetzt ein klares Oel, aus dem sich beim Abkühlen wieder ein fest werdender Teil abschied. Ein Geruch war auch jetzt noch nicht aufgetreten. Es ist wohl kaum nötig zu erwähnen, dass diese Beschaffenheit der Substanz mich veranlasste, bei allen folgenden analytischen Be-

1) Die hier in Betracht kommenden publizirten Untersuchungen habe ich, soweit sie schon in der Einleitung angegeben sind, nicht mehr besonders citiert.

stimmungen die erforderlichen Proben erst nach dem Schmelzen und mehrfachen Schütteln der Masse zu entnehmen. Ich begann die Analyse des Fettes mit der Bestimmung der Gesamtfettsäuren, sowohl der freien als auch der als Ester vorhandenen.

1. Verseifung des Fettes. Bestimmung der Gesamtfettsäuren.

Die Spaltung der Fette geschah durch Verseifung mit Alkali und zwar nach dem von Kossel kürzlich angegebenen Verfahren[1]). Ich bereitete mir zunächst eine Natriumalkoholatlösung durch Eintragen von 5 gr blanker Natriumschnitzel in 100 ccm absoluten Alkohols. Dann wurde in einem tarirten Kolben eine gewisse Menge Fett (5—16 gr) genau abgewogen, mit ungefähr dem 3—4fachen Volumen absoluten Alkohols übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine gleichmässige Lösung entstanden war. Jetzt setzte ich auf je 1 gr Fett 2,5—3 ccm Natriumalkoholatlösung hinzu; es kamen also auf je 1 gr Fett 0,12—0,15 gr Natrium in Anwendung. Der Erfolg war überraschend. Aus der alkoholischen Fettlösung entstand in ganz kurzer Zeit eine weisse feste Masse, d. h. die Verseifung trat unmittelbar ein. Um aus dem Seifebrei den Alkohol zu verjagen, wurde der Kolben in schiefer Stellung auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des alkoholischen Geruches erhitzt und die zurückbleibende Seife noch kurze Zeit getrocknet. Diese wurde dann mit einer zur völligen Auflösung genügenden Menge Wassers versetzt. Zur Abtrennung der Fettsäuren fügte ich zu der wässrigen Seifenlösung nach dem von Hehner[2]) angegebenen Verfahren verdünnte Salzsäure hinzu, bis die Reaktion der Flüssigkeit stark sauer war. Die unlöslichen Fettsäuren schieden sich alsbald in Gestalt weissflockiger Massen an der Oberfläche aus. Durch Erhitzen auf dem Wasserbade wurden dieselben zu einem klaren Oele geschmolzen, wobei die saure Flüssigkeit sich fast völlig klärte. Der ganze Kolbeninhalt wurde nun durch ein gut genässtes Filter, das zuvor bei 110° getrocknet und gewogen war, filtrirt und Kolben wie die jetzt auf dem Filter befindlichen Fettsäuren auf das Sorgsamste mit kochendem Wasser ausgewaschen. Sobald das Filtrat nicht mehr sauer reagirte,

1) Zeitschrift für physiolog. Chemie 1891.
2) Zeitschrift für analyt. Chemie 16. 145.

wurden die auf dem Filter befindlichen geschmolzenen Fettsäuren durch Einsenken des Trichters in kaltes Wasser zum Erstarren gebracht, mit dem Filter aus dem Trichter herausgehoben und in einem gewogenen Bechergläschen bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Auf diese Weise habe ich fünf Analysen ausgeführt und folgende Resultate erhalten:

1. 11,921 gr Fett, mit 30 ccm absoluten Alkohols übergossen, mit 35 ccm 5% Natriumalkoholat verseift, gaben 11,224 gr Fettsäuren = 94,15%,

2. 12,582 gr Fett, mit 30 ccm absoluten Alkohols übergossen und mit 30 ccm 5% Natriumalkoholat verseift, gaben 11,676 gr Fettsäuren = 93,52%,

3. 15,075 gr Fett, mit 41 ccm absoluten Alkohols übergossen, mit 38 ccm 5% Natriumalkoholatlösung verseift, gaben 14,241 gr Fettsäuren = 94,46%,

4. 16,360 gr Fett, mit 45 ccm absoluten Alkohols übergossen, mit 45 ccm 5% Natriumalkoholatlösung verseift, gaben 15,245 gr Fettsäuren = 93,18%.

[Die Temperatur des Trockenschrankes stieg hier bis 130°, was vielleicht von Einfluss gewesen ist.]

5. 13,761 gr Fett mit 35 ccm absoluten Alkohols übergossen, mit 35 ccm 5% Natriumalkoholatlösung verseift, gaben 13,041 gr Fettsäuren = 94,76%.

Als Mittelwert aus den fünf Analysen ergiebt sich für das Lipomfett ein Gehalt von 94% Fettsäuren.

Neben den mit Natriumalkoholat bewirkten Verseifungen wurde des Vergleichs halber eine solche Operation mit alkoholischer Kalilauge ausgeführt. Hierbei zeigten sich sehr deutlich die Vorzüge des Kossel'schen Verfahrens vor der bisher gebräuchlichen Methode; mit Hilfe der alkoholischen Kalilauge gelang es erst durch anhaltendes Kochen eine vollständige Verseifung zu erzielen.

2. Titration der freien Fettsäuren.

Neben den an Glyzerin und eventuell an Cholesterin gebundenen Fettsäuren ist in den Fetten ein Teil derselben als freie Säure vorhanden. Um den Gehalt eines Fettes an diesen zu bestimmen, nimmt man die Titration mit $^1/_1$—$^1/_{10}$ Normalnatronlauge vor. Man kann zwar aus der Titrirung keineswegs auf die An-

wesenheit der einen oder andern Säure schliessen, sondern nur ermitteln, wieviel von der Base zur Neutralisation aller Säuren notwendig ist.

Das Verfahren von Mayer[1]), dem ich hier folge, gestaltet sich folgendermassen:

Man löst eine kleine Menge Fett in dem 6- bis 10fachen Volumen Aether und dem 3- bis 5fachen Volumen Alkohol, setzt einige Tropfen einer alkoholischen Phenolphtaleïnlösung hinzu und lässt $^1/_{10}$ Normalnatronlauge bis zur bleibenden Rotfärbung hinzufliessen. Auf diese Weise wurden drei Titrationen ausgeführt:

1. 4,971 gr Fett, gelöst in 30 ccm Aether + 20 ccm Alkohol, erforderten 12,9 ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge.

2. 4,192 gr Fett, gelöst in 25 ccm Aether + 14 ccm Alkohol, erforderten 10,9 ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge.

3. 9,389 gr Fett, gelöst in 50 ccm Aether + 25 ccm Alkohol, erforderten 24,4 ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge.

Alle drei Titrationen ergaben, die Kubikzentimeter $^1/_{10}$ Normalnatronlauge in Gramme von NaOH umgerechnet, und diese wiederum auf 100 gr Fett bezogen, das übereinstimmende Resultat, dass die in 100 gr Lipomfett vorhandenen freien Fettsäuren zu ihrer Neutralisation 1,04 gr NaOH erforderten.

3. Versuche zur quantitativen Bestimmung der freien Fettsäuren.

Die Titration mit $^1/_{10}$ Normallauge gab Aufschluss über die Menge Alkali, welche 100 Gewichtsteile des Fettes zu neutralisiren vermochte; keineswegs jedoch darüber, wieviel Gewichtsprozente freier Fettsäuren in dem Fett enthalten seien. Um diese zu ermitteln, versuchte ich die Neutralfette von den Fettsäuren nach folgender Methode[2]) zu trennen: Die freien Fettsäuren sollten mit $^1/_{10}$ Normallauge genau neutralisirt und die gebildeten Natronseifen dem Seife-Fettgemisch durch Ausschütteln mit Wasser entzogen werden; zur Sicherung der glatten Scheidung der Fettschicht von der wässrigen Seifenschicht sollte als Lösungsmittel für das Neutralfett Petroläther oder Schwefelkohlenstoff, welche Seife

---

1) Dinglers polyt. Journal 247, 305.

2) cf. Gröger, Dinglers Journal 244, 308 und Benedikt, Analyse der Fette und Wachsarten 101.

nicht lösen, zugefügt werden. — Was ich auf diesem Wege erreichte, konnte, wie sich zeigen wird, keinesfalls befriedigen.

Vier Fettproben wurden in der vorhin beschriebenen Weise mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge titrirt, nur mit dem Unterschied, dass bei drei Proben anstatt des Aethers frisch destillirter Petroläther und bei der vierten Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel der Fettprobe angewendet wurde[1]). Jedes der Fett-Seifegemische wurde in einen Scheidetrichter gebracht und unter Zusatz von Wasser und Petroläther mehrmals durchgeschüttelt. Nach längerem Stehen trat in der obersten Schicht, d. i. in der des Petroläthers langsam eine Klärung ein, keineswegs jedoch in der wässrigen Seifenlösung. Um bei der untern Schicht ein gleiches Ergebnis wie bei der obern zu erreichen, war es nötig, eine passende, durch portionsweises Nachgeben zu ermittelnde Menge Alkohol hinzuzufügen, die dann auch den gewünschten Erfolg hatte. Die einzelnen Schichten wurden nun jede für sich abgelassen, die wässrig-alkoholische Seifenlösung in den Scheidetrichter zurückgegossen und zur Extraktion des von der Seife etwa noch zurückgehaltenen Neutralfettes 10 bis 20 mal mit kleinen Portionen von Petroläther ausgeschüttelt, wobei die Abtrennung der einzelnen petrolätherischen Extrakte durch Abpipetiren erfolgte, während die Seifenlösung immer im Scheidetrichter verblieb. Sämtliche petrolätherischen Extrakte wurden mit der ersten, die Hauptmenge des Neutralfettes enthaltenden Petrolätherlösung vereinigt und der Petroläther abdestillirt. Das Gewicht des bis zum Verschwinden des Kohlenwasserstoffgeruchs getrockneten Rückstandes ergab die Menge des Neutralfettes.

Aus der weingeistig-wässrigen Lösung schied ich nach dem Verjagen des Alkohols die Fettsäuren durch Zusatz von Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion ab, filtrirte durch ein genässtes, gewogenes Filter, wusch die Fettsäuren auf dem Filter mit heissem Wasser schwefelsäurefrei und trocknete sie, bis ihr Gewicht sich nicht mehr änderte.

Das Verfahren bei der zweiten, in Schwefelkohlenstoff gelösten Probe des Lipomfettes war das gleiche, nur dass bei den Ausschüttelungen Schwefelkohlenstoff als Extraktionsmittel für das Neutralfett diente.

1) cf. Gröger, Dinglers Journal 244, 308 und Benedikt, Analyse der Fette und Wachsarten 101.

Die vier Analysen ergaben folgende Resultate. Es wurden gefunden aus

1. 5,277 gr Fett 5,153 gr Neutralfett und 0,251 freie Fettsäuren.
2. 3,275 „ „ [1]) 3,242 „ „ „ 0,199 „ „
3. 30,723 „ „ 27,405 „ „ „ 2,800 „ „
4. 4,817 „ „ 4,409 „ „ „ 0,790 „ „

In Prozenten angegeben, lieferten

1. 5,277 gr Fett 97,65% Neutralfett und 4,68% freie Fettsäure
2. 3,275 „ „ 98,99 „ „ „ 6,08 „ „ „
3. 30,723 „ „ 89,20 „ „ „ 9,11 „ „ „
4. 4,817 „ „ 91,53 „ „ „ 16,40 „ „ „

Diese Zahlen stimmen so wenig unter einander überein, dass ihnen kein Wert beizulegen ist. Mir scheinen die Differenzen durch den beträchtlichen Oelsäuregehalt des Lipomfettes mit veranlasst zu sein. Oelsaure Salze sind in Fettlösungen nicht unlöslich, eine scharfe Trennung des ölsauren Natriums von den Neutralfetten wird sich daher nach der geschilderten Methode schwer erreichen lassen. Ferner mag auch die weingeistig-wässrige Seifenlösung trotz des häufigen Ausschüttelns mit Petroläther etwas Neutralfett zurückbehalten haben; so ist wohl die Fettsäurezahl in Analyse 4 zu erklären. Bei drei Analysen betrug das Gewicht des erhaltenen Neutralfettes + Fettsäuren mehr als das der angewendeten Substanz, was zum Teil darin seinen Grund hat, dass das Neutralfett beim Trocknen den Rest des Petroläthers nicht völlig abgab.

Dass bei diesen ungünstigen Resultaten nicht mehr Analysen ausgeführt wurden, liegt daran, dass dieselben sehr viel Zeit erforderten, und dass die mehrfachen Abänderungen in der Art des Arbeitens sich als erfolglos erwiesen hatten. Vielleicht liefert die Methode gute Resultate unter gewissen, von mir nicht erfüllten Versuchsbedingungen. Ich habe darauf verzichtet, auf diesem Wege zum Ziele zu gelangen; wie sich jedoch später zeigen wird, vermochte ich auf andere Weise Aufschluss über den Gehalt an freien Fettsäuren zu gewinnen.

4. Bestimmung des Glyzerins.

Nachdem wir durch die Verseifung des ausgeschmolzenen Fettes die Gesamtfettsäuren ermittelt hatten, lag der Versuch

1) No. 2 wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst.

nahe, zur Kontrolle der oben erhaltenen Werte den zweiten Bestandteil der Neutralfette, das Glyzerin, prozentisch zu bestimmen. Zu diesem Zwecke bereitete ich mir durch Auflösen von 10 gr gereinigten Kalihydrats in wenig Wasser und durch Verdünnen mit 400 ccm 98% Alkohols eine alkoholische Kalilauge. Zur Beseitigung geringer Verunreinigungen filtrirte ich die Lauge durch Glaswolle und ermittelte in einer auf dem Wasserbade bis zum schwachen Sieden erhitzten Probe ihren Gehalt an KOH durch Titration mit Normalsalzsäure. Eine genau gewogene Menge Fett wird mit dem zehnfachen Volumen dieser Kalilauge übergossen und auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Verseifung vollkommen eingetreten ist d. h. bis eine Probe auf Wasserzusatz keine Trübung mehr ergiebt. Nach Zusatz von Phenolphtalëin wurde jetzt der vorher angewandte Ueberschuss an Kalilauge mit Salzsäure zurücktitrirt und damit diejenige Menge Lauge gefunden, die zur Verseifung der Neutralfette und zur Neutralisation der Fettsäuren gedient hatte. Bestimmt man nun durch Titration die von den Fettsäuren allein neutralisirte Menge Kalilauge (siehe unten) und subtrahirt man diesen Wert von jenem ersten, so erhält man die nur zur Verseifung der Glyzerinfette nötige Menge Kaliumhydrat.

Bei der Verseifung eines Neutralfettes mit Aetzkali sind nun drei Moleküle Kalihydrat einem Molekül Glyzerin äquivalent[1]). Nehmen wir als Beispiel das Glyzerid der Oelsäure, so ist

$$C_3H_5(OC_{18}H_{33}O)_3 + 3KOH = C_3H_8O_3 + 3C_{18}H_{33}OOK$$

Oelsäureglyzerinester — Glyzerin — Seife der Oelsäure

d. h. es entsprechen 168 gr Kalihydrat 92 gr Glyzerin oder 1 gr Kalihydrat 0,547 gr Glyzerin. Sind in 100 ccm der Kalilauge d gr KOH — in unserm Falle enthielt die Lauge zufolge der Titration mit Normal-HCl 2,912% KOH — enthalten, und nennen wir die Anzahl der zur Verseifung der Glyzerinfette und zur Neutralisation der freien Fettsäuren zusammen notwendigen Kubikzentimeter a und die Anzahl der zur Neutralisation der freien Fettsäuren allein erforderlichen b, so liefert eine Fettmenge c durch Verseifung an Glyzerin in Prozenten:

$$\frac{0{,}547\ (a-b)\ d}{c}$$

1) Zulkowski, Berliner Berichte 16, 1140, 1315.

Die zwei ausgeführten Analysen ergaben folgendes Resultat:

1. 6,738 gr Fett, mit 90 ccm 2,912% alkoholischer Kalilauge verseift, mit 23,2 ccm Normalsalzsäure neutralisirt, lieferten

0,66900 gr Glyzerin i. e. 9,91%.

2. 3,897 gr Fett mit 40 ccm 2,912% alkoholischer Kalilauge verseift und mit 7,2 ccm Normalsalzsäure neutralisirt, lieferten

0,38547 gr Glyzerin i. e. 9,89%.

(Titer der alkoholischen Kalilauge:

10 ccm Lauge erforderten 5,2 ccm Normal-HCl.)

Wie eben erwähnt, benutzte ich bei der Ermittlung des Glyzeringehaltes der Fette eine 2,912% alkoholische Kalilauge; ich führte daher auch die Bestimmung der freien Fettsäuren durch Titration mit dieser Lauge aus und hatte so Gelegenheit, die frühere Bestimmung der freien Säuren mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge zu kontrolliren. Das Verfahren war dasselbe; ich wandte in gleicher Weise das 6- bis 10fache Volumen Aether und das 3- bis 5fache Volumen Alkohol als Lösungsmittel des Fettes an. Das Resultat der Titration war mit dem durch die Titration mit $^1/_{10}$ Natronlauge erhaltenen übereinstimmend:

4,817 gr Fett in 25 ccm Aether + 20 ccm Alkohol gelöst, erforderten 2,4 ccm 2,912% Kalilauge d. h. es wurden 2,4 · 0,02912 = 0,0698 gr Kaliumhydroxyd für 4,817 gr Fett verbraucht i. e. auf 100 gr Fett 1,45 gr KOH. Von NaOH waren, wie früher gefunden, 1,04 gr auf 100 gr Fett erforderlich gewesen. Berechnet man die anzuwendende Menge KOH aus der Titration mit Natronlauge, so ergiebt sich $\frac{KOH}{NaOH} \cdot 1{,}04 = \frac{56 \cdot 1{,}04}{40} = 1{,}45$ gr KOH, also genau die bei der Titration mit der alkoholischen Kalilauge verbrauchte Menge Kaliumhydroxyd.

5. Nachweis des Cholesterin.

Im Menschenfett ist mehrfach Cholesterin nachgewiesen worden. Es lag daher nahe, eine Prüfung unseres Fettes auf Cholesterin vorzunehmen. Zu diesem Zwecke wurden 5,868 gr Fett in der früher geschilderten Weise in absolut-alkoholischer Lösung mit Natriumalkoholat verseift. Der Seifebrei wurde dann mit Aether durchgeschüttelt, bis die Masse in kleine Partikel verfiel, und dann filtrirt. Das von den Natronseifen abgetrennte Filtrat

enthält nach Kossel-Obermüller[1]) das Cholesterin. Eine Probe der ätherisch-alkoholischen Flüssigkeit, die wegen ihres Alkoholgehaltes nicht völlig seifefrei ist, wurde auf dem Uhrglas eingedunstet, ergab jedoch keine Reaktionen auf Cholesterin. Jetzt wurde das ganze Filtrat auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Aether ganz verjagt war und der Rückstand in Wasser gelöst. Die Lösung ging rasch und vollkommen vor sich, ein Umstand, der schon gegen das Vorhandensein von Cholesterin sprach. Die wässrige Lösung wurde nun mit einem Gemisch von Aether und Petroläther im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Da die Schichten sich sehr schwer trennten, fügte ich etwas Alkohol hinzu, wodurch bald die Scheidung eintrat. Die wässrige Lösung wurde nunmehr abgelassen, die zurückbleibende Aetherlösung noch dreimal mit reichlichen Wassermengen gewaschen und dann eingedunstet. Der sehr geringe Rückstand gab weder mit Schwefelsäure und Chloroform noch mit Schwefelsäure und Jodjodkalium eine Cholesterinreaktion. Da der Rückstand noch etwas Seife (Oelsäureseife) enthielt und diese die Reaktionen vielleicht beeinträchtigt haben mochte, so wurde der Versuch zweimal mit grösseren Quantitäten Fett wiederholt und dabei durch gründliches Waschen der Aetherlösung mit Wasser die Seife möglichst vollständig entfernt. Nach dem Verjagen des Aethers stellte ich die Salkowski'sche Reaktion an: sie fiel beide mal positiv aus, und ich halte daher die Gegenwart des Cholesterins in dem Lipomfett für erwiesen, wennschon die Menge desselben zweifellos sehr gering gewesen ist.

6. Bestimmung der Oelsäure.

Unter den Fettsäuren sind als regelmässige oder hauptsächliche Bestandteile des Menschenfettes nur Olëin-, Palmitin- und Stearinsäure nachgewiesen worden. Lerch berichtet, auch Capronsäure und Buttersäure gefunden zu haben; jedenfalls sind von diesen Säuren nur Spuren da. Nach Cahours und Demarçay[2]) ist ein Gemenge der flüchtigen fetten Säuren überhaupt in allen Fetten anwesend; auch Lebedeff bestätigt dies, aber mit dem Zusatze, dass in dem Maasse als die Fette fester werden, die flüchtigen Fettsäuren abnehmen. Der Gehalt an solchen ist also sehr klein (0,2 bis 0,02%) und ihre Bedeutung als Fettbestandteil sehr

1) Hoppe-Seyler, Zeitschrift für physiol. Chemie 1890 u. 1891.

1) Comptes rendus T. 90.

gering. Dies trifft vor allem bei dem Lipomfett zu, das ja unter den festen Fetten des menschlichen Körpers oben ansteht[1]).

Aus diesem Grunde haben wir bei unseren Untersuchungen die flüchtigen Fettsäuren vernachlässigt[2]). Uns kam es vor allem darauf an, den Gehalt an Oelsäure festzustellen; aus diesem und den andern bereits gefundenen analytischen Werten war dann der Gehalt an Palmitin- und Stearinsäure leicht zu berechnen.

Will man den Gehalt eines Fettes an Oelsäure bestimmen, so verfährt man am besten nach der Methode von v. Hübl und ermittelt die Hübl'sche Jodzahl[1]) des Fettes. Dieses Verfahren gründet sich auf die Eigenschaft des Jodes, in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Quecksilberchlorid mit zwei Atomen in je ein Molekül Oelsäure einzutreten; es entsteht bei dieser Reaktion ein Jodadditionsprodukt der Oelsäure, während die vorhandenen gesättigten Fettsäuren unverändert bleiben. Der Vorgang entspricht der Gleichung:

$$C_{17}H_{33}COOH + J_2 = C_{17}H_{33}J_2COOH.$$

Oelsäure — Dijodstearinsäure

Die Oelsäure, zur Gruppe der Acrylsäure gehörend, teilt als ungesättigte Fettsäure mit allen ungesättigte Kohlenwasserstoffatome in offener Kette enthaltenden Verbindungen die Eigenschaft, Chlor, Brom und Jod leicht zu addiren und dadurch in gesättigte Verbindungen überzugehen. — Eine alkoholische Jod-Sublimatlösung benutzt man deshalb, weil die Wirkung des Jodes für sich allein zu träge ist.

Zur Ausführung der Analysen stellte ich mir folgende Lösungen her:

---

1) Aus Hoffmanns Beiträgen zur Anat. u. Physiol. Festgabe für Ludwig 1875.

2) Dass die flüchtigen Fettsäuren, wenn sie überhaupt in dem Lipomfett enthalten waren, nur in Spuren vorhanden sein konnten, zeigte sich bei der Destillation des Fettes. Ich habe sowohl das Fett wie die daraus abgeschiedenen Fettsäuren der Destillation im Vacuum unterworfen. Bei den letzteren hoffte ich durch sorgsames Fraktioniren eine Trennung der einzelnen Fettsäuren erreichen zu können. Die Versuche erschienen nicht aussichtslos, sie wurden aber vorläufig nicht abgeschlossen. Es soll daher hier nicht weiter darauf eingegangen werden; nur das eine möchte ich hervorheben, dass ich ein Uebergehen leichter flüchtiger Fettsäuren (Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure) bei den Destillationen des Fettsäuregemisches nicht beobachtet habe.

3) Dinglers polyt. Journal 281, 283.

1. eine Lösung von 5 gr Jod und 6 gr Quecksilberchlorid in je 100 ccm 96% Alkohol, die dann vereinigt wurden,

2. eine Natriumhyposulfitlösung, die nach der Volhard'schen Methode geaicht wurde. Entsprechend der Vorschrift Volhard's werden 10 ccm einer 10% Jodkaliumlösung und 5 ccm Salzsäure in eine Flasche gegossen; dann werden aus einer Bürette genau 20 ccm einer Kaliumbichromatlösung, welche 3,8740 gr $K_2Cr_2O_7$, exakt gewogen, im Liter enthält, hinzugefügt; jeder Kubikzentimeter der Kaliumbichromatlösung macht genau 0,01 gr Jod frei, 20 ccm scheiden also gerade 0,2 gr Jod aus. Nun lässt man soviel Hyposulfitlösung aus einer Bürette hinzufliessen, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt ist, versetzt mit etwas Stärkekleister und titrirt unter fortwährendem Schütteln mit Natriumhyposulfitlösung bis zu Ende d. i. bis die Blaufärbung gerade verschwindet. Ich brauchte von meiner Hyposulfitlösung hierzu 16,5 ccm, 1 ccm Natriumhyposulfitlösung entsprach mithin 0,01212 gr Jod.

Nach diesen Vorbereitungen wurde eine passende Menge des Fettes, 1—1,3 gr, sowie des Gemisches der vorher bei der Verseifung des Fettes gewonnenen Fettsäuren genau gewogen, in Chloroform gelöst, die Lösung in einen Schüttelzylinder von $^1/_4$ Liter Inhalt gebracht und soviel von der Jodquecksilberchloridlösung hinzugefügt, dass eine dauernd braune klare Lösung entstand, die sich selbst nach $1^1/_2$stündigem Stehen nicht völlig entfärbte. Nach $1^1/_2$—2 Stunden ist die Reaktion vollendet; aus der Titration des unverbrauchten Jods und aus dem Jodgehalt der angewendeten Jodsublimatlösung ergiebt sich, wieviel Jod von dem Oelsäureglyzerid bezw. von der Oelsäure gebunden worden ist. Um das Ausfallen des Quecksilberjodids zu verhüten, das beim Einfliessenlassen von Natriumhyposulfitlösung eintreten und das Ergebnis beeinträchtigen würde, fügt man 10 ccm 10% Jodkaliumlösung und ungefähr 150 ccm Wasser unter kräftigem Schütteln hinzu. Nun wird mit Natriumhyposulfit titrirt. Ist die Flüssigkeit nur noch schwach gelb oder die am Boden des Zylinders befindliche Chloroformschicht nur noch schwach rot gefärbt — letztere ist ein viel schärferer Indikator —, so ruft man durch Stärkelösung Blaufärbung hervor und bringt durch ferneres Zusetzen von Natriumhyposulfit unter beständigem Schütteln den letzten Rest von Färbung gerade zum Schwinden. In diesem Augenblicke ist die Operation beendet. Gleich darauf wird der

Titer der Jodsublimatlösung auf dieselbe Weise mit Natriumhyposulfit bestimmt. Aus beiden Titrationen lässt sich dann leicht die Menge des absorbirten Jods berechnen. — Als Jodzahl wird die Anzahl der von 100 Teilen des untersuchten Fettes bezw. der Fettsäuren absorbirten Gewichtsteile Jod bezeichnet. Die aus den folgenden Versuchen gefundene und in Prozenten angegebene Oelsäuremenge E ist berechnet nach der Formel: $E = \frac{100x}{90{,}07}$, in welcher 90,07 die theoretisch berechnete und auch experimentell gefundene Jodzahl für reine Oelsäure darstellt und x die für das Lipomfett resp. dessen Gesamtfettsäuren ermittelte Jodzahl ist.

1. 0,740 gr Fettsäuren, versetzt mit
21,4 ccm Jodsublimat;
Jodüberschuss zurücktitrirt mit
4,8 ccm Hyposulfit;
Titer der Jodsublimatlösung:
10 ccm erforderten 19 ccm Hyposulfit;
ergaben 65,30% Oelsäure.

2. 1,283 gr Fett, versetzt mit
31,6 ccm Jodsublimat;
Jodüberschuss zurücktitrirt mit
0,6 ccm Hyposulfit;
Titer der Jodsublimatlösung:
10 ccm erforderten 19,6 ccm Hyposulfit;
ergaben 64,53% Oelsäure.

3. 0,882 gr Fettsäuren, versetzt mit
24 ccm Jodsublimat;
Jodüberschuss zurücktitrirt mit
1,2 ccm Hyposulfit;
ergaben 65,87% Oelsäure.

4. 1,055 gr Fett, versetzt mit
28,5 ccm Jodsublimat;
Jodüberschuss zurücktitrirt mit
1,5 ccm Hyposulfit;

Titer der Jodsublimatlösung bei 3 und 4:
10 ccm erforderten 18,6 ccm Hyposulfit;
ergaben 65,06% Oelsäure.

5. 1,022 gr Fettsäuren, versetzt mit
27 ccm Jodsublimat;
Jodüberschuss zurücktitrirt mit
2,8 Hyposulfit;
ergaben 65,7% Oelsäure.

6. 1,183 gr Fett, versetzt mit
30 ccm Jodsublimat;
Jodüberschuss zurücktitrirt mit
2,1 ccm Hyposulfit;
ergaben 64,05% Oelsäure.

7. 1,231 gr Fettsäuren, versetzt mit
34 ccm Jodsublimat;
Jodüberschuss zurücktitrirt mit
4,6 ccm Hyposulfit;
Titer der Jodsublimatlösung:
10 ccm erforderten 19 ccm Hyposulfit;
ergaben 65,4% Oelsäure.

8. 1,279 gr Fett, versetzt mit
37 ccm Jodsublimat;
Jodüberschuss zurücktitrirt mit
8,0 ccm Hyposulfit;
Titer der Jodsublimatlösung:
10 ccm erforderten 18,8 ccm Hyposulfit;
ergaben 64,66% Oelsäure.

Aus diesen Zahlen erhalten wir als Mittelwert für den Oelsäuregehalt:

des Fettes 64,58%,
der Fettsäuren 65,57%.

Dass der Oelsäuregehalt des Fettes um ein geringes kleiner gefunden wurde als derjenige der Gesamtfettsäuren, entspricht ganz dem, was die theoretische Berechnung erwarten liess. Dass diese vier Resultate in jeder der beiden Reihen unter sich nicht

ganz übereinstimmen, ist der Inkonstanz des Titers der Jodquecksilberchloridlösung zuzuschreiben.

7. Ermittelung des Gehaltes an Stearinsäure und Palmitinsäure in den Gesamtfettsäuren.

Für die Berechnung des Gehaltes an Palmitinsäure und Stearinsäure ist es notwendig zu wissen, wieviel Gramme Natriumhydroxyd zur Neutralisation einer bestimmten Menge der Gesamtfettsäuren erforderlich sind. Zu diesem Zwecke wurden 2,855 gr Fettsäuren in 24 ccm Alkohol gelöst und nach Zusatz von Phenolphtalëin mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge titrirt. Diese 2,855 gr Fettsäuren erforderten 101,5 ccm $^1/_{10}$ Lauge d. h. 100 gr Fettsäuren $\frac{101{,}5 \cdot 0{,}004 \cdot 100}{2{,}855} = 14{,}22$ gr NaOH.

Der Gehalt an Oelsäure in den Fettsäuren selbst beläuft sich auf 65,57%. Das Molekulargewicht der Oelsäure ist 282. Für 282 gr Oelsäure (1 Mol.) brauchen wir 40 gr NaOH (1 Mol.), für 65,57 gr Oelsäure also $\frac{40 \cdot 65{,}57}{282} = 9{,}3$ gr NaOH. Zufolge der Titration mit $^1/_{10}$ Natronlauge erfordern 100 gr der Gesamtfettsäuren zur Neutralisation 14,22 gr NaOH, es entfallen somit auf Palmitin- und Stearinsäure zusammen 14,22—9,3 = 4,92 gr NaOH. Da in 100 gr Fettsäuren 65,57 gr Oelsäure sich finden, so beträgt das Gewicht von Palmitin- und Stearinsäure 100—65,57 = 34,43 gr. Diese Daten: 1) dass in 100 gr Gesamtfettsäuren 34,43 gr Palmitinsäure + Stearinsäure enthalten sind und 2) dass diese 34,43 gr durch 4,92 gr NaOH neutralisirt werden, genügen für die Berechnung, wieviel Gramme von jeder einzelnen der beiden Säuren vorhanden sind. Das Molekulargewicht der Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$ ist 256; 256 gr Palmitinsäure brauchen also 40 Natriumhydroxyd. Das Molekulargewicht der Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ ist 284; 284 gr Stearinsäure brauchen ebenfalls 40 gr Natriumhydroxyd zur Neutralisation. Wir haben nun 34,43 gr Palmitinsäure + Stearinsäure: bezeichnen wir die Menge der Palmitinsäure mit x gr und dem zufolge diejenige der Stearinsäure mit 34,43—x gr, so sind für x gr Palmitinsäure $\frac{40x}{256}$ gr NaOH und für 34,43—x gr Stearinsäure $\frac{40\ (34{,}43-x)}{284}$ gr NaOH zur Neutralisation erforder-

lich. Nach der vorigen Berechnung aus der Titration mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge bedürfen beide Säuren zusammen 4,92 gr NaOH. Hieraus ergiebt sich die Gleichung: $\frac{40x}{256} + \frac{(34{,}43-x)\ 40}{284} = 4{,}92$ und aus dieser wiederum x = 4,59, d. h. in 100 gr Fettsäurengemisch sind 4,59 gr Palmitinsäure enthalten. Der Stearinsäuregehalt beträgt demnach 34,43—4,59 = 29,84%.

8. Berechnung des Gehaltes an freien Fettsäuren und an Neutralfetten.

Eine direkte Trennung der im Lipomfett enthaltenen freien Fettsäuren von den Neutralfetten war, wie Seite 18 ff. weiter ausgeführt wurde, mehrfach versucht worden, aber nicht gelungen. Auf Grund der Titration der Gesamtfettsäuren lässt sich nun die Menge der freien Fettsäuren in dem ursprünglichen Fett leicht finden, wenn man nur noch die zur Neutralisation von 100 gr ursprünglichen Fettes erforderliche Menge Alkali in Rechnung zieht.

14,22 gr NaOH neutralisiren 100 gr Gesamtfettsäuren,
1,04 gr NaOH „ 100 gr Lipomfett.

Es sind mithin in 100 gr Fett $\frac{100 \cdot 1{,}04}{14{,}22}$ gr = 7,31 gr freie Fettsäuren enthalten. Auf die Neutralfette entfallen hiernach 100—7,31 = 92,69 gr. — Diese Berechnung ist allerdings nur unter der Voraussetzung richtig, dass das Mischungsverhältnis der freien Fettsäuren das gleiche sei wie das der an Glyzerin gebundenen, d. h. dass die durch Verseifung des Neutralfettes gewonnenen Fettsäuren dasselbe Fettsäuregemisch darstellen wie die ursprünglich als freie Säuren vorhandenen. Nach allen bisherigen Erfahrungen trifft jene Voraussetzung allein bei solchen Fetten nicht zu, welche grössere Mengen leicht flüchtiger Fettsäuren enthalten.

Zum Schluss seien die analytischen Ergebnisse der Untersuchung des Lipoms übersichtlich zusammengestellt.

Das Lipom enthielt:

22% Wasser,
2,25% Bindegewebe,
75,75% Fett.

100 gr Fett lieferten bei der Verseifung:

94 gr Fettsäuren,
9,9 gr Glyzerin.

Das Fett enthielt:

7,31% freie Fettsäuren,
92,69% Neutralfette.

Die Gesamtfettsäuren (durch Verseifung aus dem Fett abgeschieden) enthielten:

65,57% Oelsäure,
4,59% Palmitinsäure,
29,84% Stearinsäure.